

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-33970

(P2001-33970A)

(43)公開日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
7/004	5 0 1	7/004	5 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 23 頁)

(21)出願番号 特願平11-207452

(22)出願日 平成11年7月22日(1999.7.22)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 西村 幸生

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72)発明者 小林 英一

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74)代理人 100100985

弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

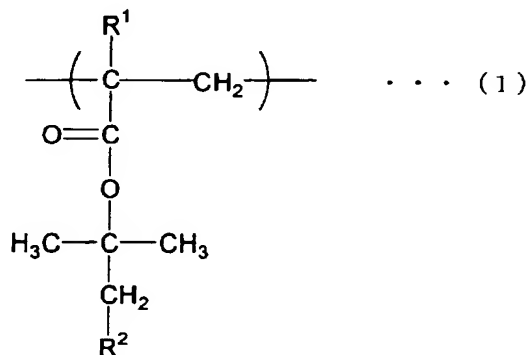
## (54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

## (57)【要約】

【課題】 PEDによりレジストパターンが線幅の変化を生じたりT型形状になったりすることがなく、反射率の高い基板上でも定在波を発生することがなく、解像性に優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A)下記式(1)で表される繰返し単位を含む共重合体、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化1】

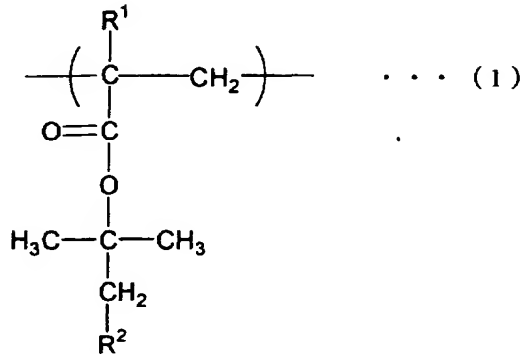


〔式(1)において、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>2</sup>は置換されていてもよい炭素数6~20の脂環族基または置換されていてもよい炭素数6~20の芳香族基を示す。〕

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記式 (1) で表される繰返し単位を含む共重合体、並びに (B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

## 【化 1】



【式 (1) において、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^2$  は置換されていてもよい炭素数 6～20 の脂環族基または置換されていてもよい炭素数 6～20 の芳香族基を示す。】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特に KrF エキシマレーザあるいは ArF エキシマレーザ等に代表される遠紫外線のほか、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等の X 線の如き各種の放射線を用いる微細加工に有用な感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 KrF エキシマレーザ等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線およびシンクロトロン放射線等の X 線に適したレジストとして、放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する感放射線性酸発生剤を使用し、その酸の触媒作用によりレジストの感度を向上させた「化学増幅型レジスト」が提案されている。従来、このような化学増幅型レジストに特有の問題として、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間（以下、「PED」という。）により、レジストパターンの線幅が変化したりあるいは T 型形状になったりするなどの点が指摘されていたが、近年に至り、ヒドロキシスチレン系繰返し単位、(メタ)アクリル酸 t-ブチルからなる繰返し単位および露光後のアルカリ現像液に対する重合体の溶解性を低下させる繰返し単位からなる重合体を用いた化学増幅型感放射線性樹脂組成物（特開平 7-209868 号公報参照）を始めとして、デバイス製造への適用に耐え得る化学増幅型レジストが種々提案されてきた。しかしながら、これらの化学増幅型レジストの場合、反射率の高い基板上に適用すると、基板表面からの反射光に起因して定在波が発生して、レジストパターン側壁に凹凸が形成され、それにより解像性能が著しく低下するという問題がある。このような定在波によ

るレジストパターン側壁の凹凸は、今日におけるデバイスの微細化および要求性能の高度化に伴って無視できなくなってきており、反射率の高い基板でも定在波を発生することのない化学増幅型レジストの開発が強く求められている。

## 【0003】

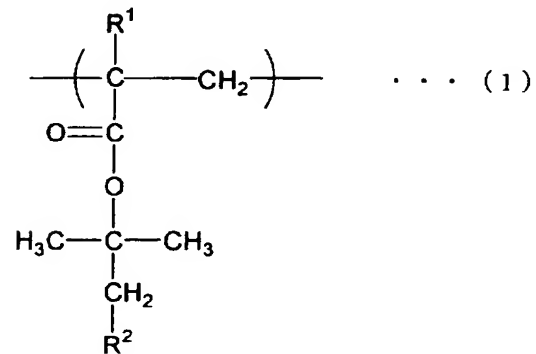
【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、従来技術における前記状況に鑑み、PED によりレジストパターンが線幅の変化を生じたり T 型形状になったりすることがなく、しかも反射率の高い基板でも定在波を発生することがなく、解像性能に優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。さらに、本発明の他の課題は、KrF エキシマレーザあるいは ArF エキシマレーザ等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等の X 線の如き各種の放射線に対して、高感度（低露光エネルギー量）である感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明によると、前記課題は、(A) 下記式 (1) で表される繰返し単位を含む共重合体、並びに (B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、

## 【0005】

## 【化 2】



【式 (1) において、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^2$  は置換されていてもよい炭素数 6～20 の脂環族基または置換されていてもよい炭素数 6～20 の芳香族基を示す。】によって達成される。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。

## (A) 共重合体

本発明における (A) 成分は、前記式 (1) で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位 (1)」という。）を含む共重合体（以下、「(A) 共重合体」という。）からなる。式 (1) において、 $\text{R}^2$  の置換されていてもよい炭素数 6～20 の脂環族基は、単環式でも多環式でもよく、多環式脂環族基の場合非縮合環式でも縮合環式でもよい。前記脂環族基の例としては、シクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、3-メチルシクロヘ

キシル基、4-メチルシクロヘキシル基、2, 3-ジメチルシクロヘキシル基、2, 4-ジメチルシクロヘキシル基、2, 5-ジメチルシクロヘキシル基、2, 6-ジメチルシクロヘキシル基、3, 4-ジメチルシクロヘキシル基、3, 5-ジメチルシクロヘキシル基、3, 4, 5-トリメチルシクロヘキシル基、2-エチルシクロヘキシル基、3-エチルシクロヘキシル基、4-エチルシクロヘキシル基、4-n-プロピルシクロヘキシル基、4-i-プロピルシクロヘキシル基、4-n-ブチルシクロヘキシル基、4-t-ブチルシクロヘキシル基、2-メトキシシクロヘキシル基、3-メトキシシクロヘキシル基、4-メトキシシクロヘキシル基、2, 4-ジメトキシシクロヘキシル基、2, 5-ジメトキシシクロヘキシル基、2, 6-ジメトキシシクロヘキシル基、3, 4-ジメトキシシクロヘキシル基、3, 5-ジメトキシシクロヘキシル基、2-フルオロシクロヘキシル基、3-フルオロシクロヘキシル基、4-フルオロシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の(置換)シクロアルキル基や、1-ノルボルニル基、4-ボルニル基、4-イソボルニル基、1-ビシクロ[2. 2. 2]オクチル基、2-ビシクロ[4. 3. 0]ノニル基、2-ビシクロ[4. 4. 0]デカニル基、9-ビシクロ[5. 3. 0]デカニル基、10-カンファニル基、4-ビシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、トリシクロデカニル基等を挙げることができる。

【0007】また、 $R^2$  の置換されていてもよい炭素数 6~20 の芳香族基は、単環式でも多環式でもよく、多環式芳香族基の場合非縮合環式でも縮合環式でもよい。前記芳香族基の例としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2, 3-ジメチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 5-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 4-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-n-プロピルフェニル基、4-i-プロピルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、4-t-ブチルフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、2, 5-ジメトキシフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基等の(置換)フェニル基や、1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メトキシ-1-ナフチル基、1-アントリル基、9-アントリル基、4-ビフェニル基等を挙げることができる。

【0008】式(1)における  $R^2$  としては、置換されていてもよい炭素数 6~14 の脂環族基および置換されていてもよい炭素数 6~14 の芳香族基が好ましく、さ

らに好ましくは(置換)シクロヘキシル基および(置換)フェニル基であり、特に、シクロヘキシル基、フェニル基等が好ましい。

【0009】繰返し単位(1)を与える単量体としては、例えば、2-シクロヘキシルメチル-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(2'-メチルシクロヘキシルメチル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(3'-メチルシクロヘキシルメチル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(4'-メチルシクロヘキシルメチル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(2'-エチルシクロヘキシルメチル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(3'-エチルシクロヘキシルメチル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(4'-エチルシクロヘキシルメチル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(2'-メトキシシクロヘキシルメチル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(3'-メトキシシクロヘキシルメチル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(4'-メトキシシクロヘキシルメチル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(1'-ノルボルニルメチル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(1'-アダマンチルメチル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(トリシクロデカニルメチル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、

【0010】2-ベンジル-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(2'-メチルベンジル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(3'-メチルベンジル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(4'-メチルベンジル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(2'-エチルベンジル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(3'-エチルベンジル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(4'-エチルベンジル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(2'-メトキシベンジル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(3'-メトキシベンジル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(4'-メトキシベンジル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、2-(1'-ナフチルメチル)-2-プロピル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0011】(A)共重合体において、繰返し単位(1)は単独でまたは2種以上が存在することができる。(A)共重合体中の繰返し単位(1)の含有量は、全繰返し単位に対して、通常、5~60重量%、好ましくは5~50重量%、さらに好ましくは5~45重量%である。この場合、繰返し単位(1)の含有量が5重量%以下では、特に、定在波発生に対する抑制効果が低下する傾向があり、一方60重量%を超えると、レジストとしての感度が低下する傾向がある。

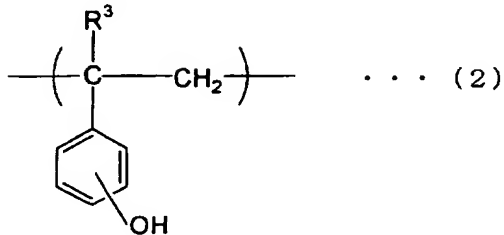
【0012】(A)共重合体の好ましい例としては、以下に示す共重合体(A1)~共重合体(A3)等を挙げ

ることができる。

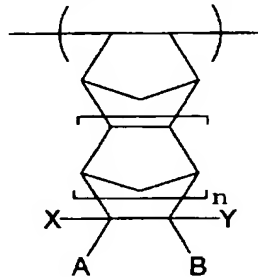
共重合体 (A1) : 共重合体 (A1) は、前記繰返し単位 (1) と下記式 (2) で表される繰返し単位 (以下、「繰返し単位 (2)」という。) とを含む共重合体からなる。

【0013】

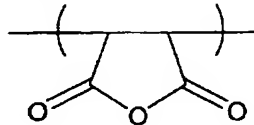
【化3】



【式 (2) において、R<sup>3</sup> は水素原子またはメチル基を\*



(3-1)



(3-2)

【式 (3) において、A および B は相互に独立に水素原子または酸の存在下で解離して酸性官能基を生じる炭素数 1~20 の酸解離性有機基 (以下、「酸解離性有機基」という。) を示し、且つ A および B の少なくとも一方が酸解離性有機基であり、X および Y は相互に独立に水素原子または炭素数 1~4 のアルキル基を示し、n は 0~3 の整数である。】

【0017】繰返し単位 (3-1) における酸解離性有機基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、n-ヘプチルオキシカルボニル基、n-オクチルオキシカルボニル基、n-デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の (シクロ) アルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、4-t-ブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基、4-t-ブチルベンジルオキシカルボニル基、

\*示す。】

【0014】繰返し単位 (2) としては、特に、p-ヒドロキシスチレン等に由来する単位が好ましい。共重合体 (A1) において、繰返し単位 (2) は単独または 2 種以上が存在することができる。共重合体 (A1) 中の繰返し単位 (2) の含有量は、全繰返し単位に対して、通常、90 重量%以下、好ましくは 85 重量%以下、さらに好ましくは 40~80 重量%である。

【0015】共重合体 (A2) : 共重合体 (A2) は、前記繰返し単位 (1) と下記式 (3) に示す繰返し単位 (3-1) および繰返し単位 (3-2) とを有する共重合体からなる。

【0016】

【化4】

ルボニル基、フェネチルオキシカルボニル基、4-t-ブチルフェネチルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基；1-メトキシエトキシカルボニル基、1-エトキシエトキシカルボニル基、1-n-プロポキシエトキシカルボニル基、1-i-プロポキシエトキシカルボニル基、1-n-ブトキシエトキシカルボニル基、1-(2'-メチルプロポキシ) エトキシカルボニル基、1-(1'-メチルプロポキシ) エトキシカルボニル基、1-t-ブトキシエトキシカルボニル基、1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシ) エトキシカルボニル基等の 1-(シクロ) アルキルオキシエトキシカルボニル基；

【0018】1-フェノキシエトキシカルボニル基、1-(4'-t-ブチルフェノキシ) エトキシカルボニル基、1-(1'-ナフチルオキシ) エトキシカルボニル基等の 1-アリーロキシエトキシカルボニル基；1-ベンジルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'-t-ブチルベンジルオキシ) エトキシカルボニル基、1-フェネチルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'-t-ブチルフェネチルオキシ) エトキシカルボニル基等の 1-アラルキルオキシエトキシカルボニル基；メトキシカルボニルメトキシカルボニル基、エトキシカルボニルメトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニルメト

キシカルボニル基、i-プロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基、4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基等の(シクロ)アルコキシカルボニルメトキシカルボニル基;メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、i-プロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基、2-メチルプロポキシカルボニルメチル基、1-メチルプロポキシカルボニルメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、シクロヘキシルオキシカルボニルメチル基、4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチル基等の(シクロ)アルコキシカルボニルメチル基;

【0019】フェノキシカルボニルメチル基、4-t-ブチルフェノキシカルボニルメチル基、1-ナフチルオキシカルボニルメチル基等のアリーロキシカルボニルメチル基;ベンジルオキシカルボニルメチル基、4-t-ブチルベンジルオキシカルボニルメチル基、フェネチルオキシカルボニルメチル基、4-t-ブチルフェネチルオキシカルボニルメチル基等のアラキルオキシカルボニルメチル基;2-メトキシカルボニルエチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、2-n-プロポキシカルボニルエチル基、2-i-プロポキシカルボニルエチル基、2-n-ブトキシカルボニルエチル基、2-(2'-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、2-(1'-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、2-t-ブトキシカルボニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル基、2-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル)エチル基等の2-(シクロ)アルコキシカルボニルエチル基;2-フェノキシカルボニルエチル基、2-(4'-t-ブチルフェノキシカルボニル)エチル基、2-(1'-ナフチルオキシカルボニル)エチル基等の2-アリーロキシカルボニルエチル基;2-ベンジルオキシカルボニルエチル基、2-(4'-t-ブチルベンジルオキシカルボニル)エチル基、2-フェネチルオキシカルボニルエチル基、2-(4'-t-ブチルフェネチルオキシカルボニル)エチル基等の2-アラキルオキシカルボニルエチル基や、テトラヒドロフランオキシカルボニル基、テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基等を挙げることができる。これらの酸解離性有機基のうち特に好ましくは、1-メチルプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基である。

【0020】また、繰返し単位(3-1)におけるXおよびYの炭素数1~4のアルキル基としては、例えば、

メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることが出来る。また、繰返し単位(3-1)におけるnとしては、0または1が好ましい。

【0021】繰返し単位(3-1)を与える単量体の具体例としては、5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-プロポキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5、6-ジ(メトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5、6-ジ(t-ブトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5、6-ジ(シクロヘキシルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5、6-ジ(t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5、6-ジ(テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

【0022】8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8、9-ジ(t-ブトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8、9-ジ(t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8、9-ジ(テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、等を挙げることができる。これらの単量体のうち、5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2.

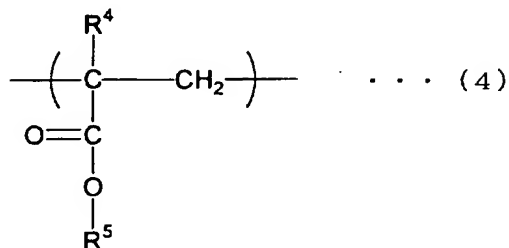
2. 1] ヘプト-2-エン、8-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン等が好ましい。共重合体 (A2) において、繰返し単位 (3-1) は単独でまたは2種以上が存在することができる。また、繰返し単位 (3-2) は、無水マレイン酸に由来する単位である。

【0023】共重合体 (A2) 中の繰返し単位 (3-1) の含有量は、全繰返し単位に対して、通常、20~70重量%、好ましくは20~60重量%、さらに好ましくは25~60重量%であり、また繰返し単位 (3-2) の含有量は、全繰返し単位に対して、通常、5~70重量%、好ましくは10~50重量%、さらに好ましくは10~45重量%である。

【0024】共重合体 (A3) : 共重合体 (A3) は、前記繰返し単位 (1) と下記式 (4) で表される繰返し単位 (但し、繰返し単位 (1) を除く。) (以下、「繰返し単位 (4)」という。) とを有する共重合体からなる。

【0025】

【化5】



〔式 (4) において、R<sup>4</sup> は水素原子、メチル基またはヒドロキシメチル基を示し、R<sup>5</sup> は水素原子または炭素数1~20の有機基を示す。〕

【0026】繰返し単位 (4) を与える単量体としては、例えば、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸ノルボルニル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ) アクリル酸テトラシクロデカニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ) アクリル酸アダマンチル、(メタ) アクリル酸アダマンチルメチル、(メタ) アクリル酸1-メチルアダマンチル、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸*n*-*i*-プロピル、(メタ) アクリル酸*i*-プロピル、(メタ) アクリル酸*n*-ブチル、(メタ) アクリル酸*i*-ブチル、(メタ) アクリル酸*sec*-ブチル、(メタ) アクリル酸*t*-ブチル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸シクロプロピル、(メタ) アクリル酸シクロペンチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキセニル、(メタ) アクリル酸4-メトキシシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸

2-シクロプロピルオキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸2-シクロペンチルオキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸2-シクロヘキセニルオキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸2-(4'-メトキシシクロヘキシル) オキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ) アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ) アクリル酸3-カルボキシプロピル、(メタ) アクリル酸4-カルボキシシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸カルボキシトリシクロデカニル、(メタ) アクリル酸カルボキシテトラシクロデカニル等の(メタ) アクリル酸エステル類； $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸*n*-プロピル、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸*n*-ブチル等の $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類を挙げることができる。共重合体 (A3) において、繰返し単位 (4) は単独でまたは2種以上が存在することができる。

【0027】また、前記共重合体 (A1)、共重合体 (A2) および共重合体 (A3) はそれぞれ、前述した各繰返し単位以外の繰返し単位 (以下、「他の繰返し単位 ( $\alpha$ ) 」という) を1種以上有することもできる。他の繰返し単位 ( $\alpha$ ) を与える単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-*t*-ブトキシスチレン、*m*-*t*-ブトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン、*p*-(1-メトキシエトキシ) スチレン、*p*-(1-エトキシエトキシ) スチレン、*p*-(1-*n*-プロポキシエトキシ) スチレン、*p*-(1-*i*-プロポキシエトキシ) スチレン、*p*-(1-*n*-ブトキシエトキシ) スチレン、*p*-(1-*t*-ブトキシエトキシ) スチレン、*p*-(1-*n*-ペンチルオキシエトキシ) スチレン、*p*-(1-*n*-ヘキシルオキシエトキシ) スチレン、*p*-(1-シクロペンチルオキシエトキシ) スチレン、*p*-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ) スチレン、*p*-(1-ベンジルオキシエトキシ) スチレン、*p*-{1-(1'-ナフチルメトキシ) エトキシ} スチレン、

【0028】*p*-(1-メトキシプロポキシ) スチレン、*p*-(1-エトキシプロポキシ) スチレン、*p*-(1-*n*-プロポキシプロポキシ) スチレン、*p*-(1-*i*-プロポキシプロポキシ) スチレン、*p*-(1-*n*-ブトキシプロポキシ) スチレン、*p*-(1-*t*-ブトキシプロポキシ) スチレン、*p*-(1-*n*-ペンチルオキシプロポキシ) スチレン、*p*-(1-*n*-ヘキシルオキシプロポキシ) スチレン、*p*-(1-シクロペンチルオキシプロポキシ) スチレン、*p*-(1-シクロヘキシル

【0030】p-(1-メトキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-エトキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-n-プロポキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-i-プロポキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-n-ブトキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-t-ブトキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-n-ペンチロキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-

【0031】p-(1-メチル-1-メトキシプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-エトキシプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-プロポキシプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-i-プロポキシプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-ブトキシプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-t-ブトキシプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-ペンチルオキシプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-ヘキシルオキシプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロペンチルオキシプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロヘキシルオキシプロポキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-ベンジルオキシプロポキシ) スチレン、p-{1-メチル-1-(1'-ナフチルメトキシ)プロポキシ} スチレン、p-(1-メチル-1-メトキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-エトキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-プロポキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-i-プロポキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-ブトキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-t-ブトキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-ペンチルオキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-n-ヘキシルオキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロペンチルオキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-シクロヘキシルオキシブトキシ) スチレン、p-(1-メチル-1-ベンジルオキシブトキシ) スチレン、p-{1-メチル-1-(1'-ナフチルメトキシ)ブトキシ} スチレン。

【0033】 p-（1-メチル-1-メトキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ）スチレン、 p-（1-メチル-1-エトキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ）スチレン、 p-（1-メチル-1-n-プロポキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ）スチレン、 p-（1-メチル-1-i-プロポキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ）スチレン、 p-（1-メチル-1-n-ブトキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ）スチレン、 p-（1-メチル-1-t-ブトキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ）スチレン、 p-（1-メチル-1-n-ペンチルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ）スチレン、 p-（1-メチル-1-n-ヘキシルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ）スチレン、 p-（1-メチル-1-シクロペンチルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ）スチレン、 p-（1-メチル-1-シクロヘキシルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ）スチレン、 p-（1-メチル-1-ベンジルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ）スチレン

【0035】これらの単量体のうち、スチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-(1-メトキシエトキシ)スチレン、p-(1-エトキシエトキシ)スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)スチレン、p-(1-ベンジルオキシエトキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)エトキシ}スチレン、p-



ー (1-メトキシプロポキシ) スチレン、p- (1-エトキシプロポキシ) スチレン、p- (1-ベンジルオキシプロポキシ) スチレン、p- {1- (1'-ナフチルメトキシ) プロポキシ} スチレン、p- (1-メチル-1-メトキシエトキシ) スチレン等が好ましい。

【0036】共重合体 (A1)、共重合体 (A2) および共重合体 (A3) 中の他の繰返し単位 ( $\alpha$ ) の含有量は、全繰返し単位に対して、通常、40重量%以下、好ましくは35重量%以下である。また、共重合体 (A1) および共重合体 (A2) はそれぞれ、他の繰返し単位 ( $\alpha$ ) として、さらに前記繰返し単位 (4) を1種以上有することもできる。これらの場合における繰返し単位 (4) を与える好ましい単量体としては、(メタ) アクリル酸 t-ブチルを挙げることができる。

【0037】さらに、前記共重合体 (A1)、共重合体 (A2) および共重合体 (A3) はそれぞれ、前述した各繰返し単位以外に、分子中に2個以上の重合性不飽和基を有する多官能性単量体由来する繰返し単位 (以下、「他の繰返し単位 ( $\beta$ ) 」という。) を1種以上有することができる。他の繰返し単位 ( $\beta$ ) を与える多官能性単量体としては、例えば、2価以上の多価アルコール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール等の分子中に2個以上の水酸基を有する化合物と(メタ) アクリル酸とのエステル類; エポキシ樹脂に代表される分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物と(メタ) アクリル酸との付加物類; 分子中に2個以上のアミノ基を有する化合物と(メタ) アクリル酸との縮合物類等を挙げることができ、具体的には、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ) アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジ(メタ) アクリレート、N, N'-メチレンビス(メタ) アクリルアミドのほか、ビスフェノールAのエチレングリコール付加物のジ(メタ) アクリレート、ビスフェノールAのプロピレングリコール付加物のジ(メタ) アクリレート等の(ポリ) アルキレングリコール誘導体のジ(メタ) アクリレート類や、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの(メタ) アクリル酸二付加物等のエポキシ(メタ) アクリレート類等を挙げることができる。

【0038】これらの多官能性単量体のうち、特に、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリシクロ

デカンジメタノールジ(メタ) アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジ(メタ) アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの(メタ) アクリル酸二付加物等が好ましい。共重合体 (A1)、共重合体 (A2) および共重合体 (A3) が他の繰返し単位 ( $\beta$ ) を有することにより、これらの共重合体中に適度の架橋構造が導入されて、重合体分子鎖の運動性を低下させ、それにより熱変形を抑制して、耐熱性などを改良することができる。また、他の繰返し単位

( $\beta$ ) に基づく架橋構造が酸解離性を有する場合は、他の繰返し単位 ( $\beta$ ) をもたない直鎖状樹脂の場合や架橋構造が酸解離性をもたない場合と比べて、露光による分子量低下が大きくなり、露光部と未露光部との現像液に対する溶解速度差が増大する結果、解像度をより向上させることもできる。共重合体 (A1)、共重合体 (A2) および共重合体 (A3) 中の他の繰返し単位 ( $\beta$ ) の含有量は、全繰返し単位に対して、通常、10重量%以下、好ましくは1~7重量%である。

【0039】共重合体 (A1)、共重合体 (A2) および共重合体 (A3) は、例えば、下記(イ)~(ホ)等の方法により製造することが出来る。

(イ) アセトキシスチレン類と繰返し単位 (1) を与える単量体とを、場合により他の繰返し単位を与える単量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適宜に選定して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法により共重合したのち、塩基性触媒を用いて、共重合体中のアセチル基を選択的に加水分解および/または加溶媒分解して共重合体 (A1) を製造する方法。

(ロ) t-ブトキシスチレン類と繰返し単位 (1) を与える単量体とを、場合により他の繰返し単位を与える単量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適宜に選定して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法により共重合するか、あるいは適当な溶媒中でリビングアニオン重合法により共重合したのち、酸性触媒を用いて、共重合体中のt-ブチル基の少なくとも一部を、選択的に加水分解および/または加溶媒分解して共重合体 (A1) を製造する方法。

(ハ) 繰返し単位 (1) を与える単量体と繰返し単位 (2) を与える単量体とを、場合により他の繰返し単位を与える単量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適宜に選定して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法により共重合することによって、共重合体 (A1) を製造する方法。

(ニ) 繰返し単位 (1) を与える単量体と繰返し単位 (3-1) を与える単量体および繰返し単位 (3-2) を与える単量体とを、場合により他の繰返し単位を与える単量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適宜

に選定して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法により共重合することによって、共重合体(A2)を製造する方法。

(ホ) 繰返し単位(1)を与える単量体と繰返し単位

(4)を与える単量体とを、場合により他の繰返し単位を与える単量体と共に、例えばラジカル重合開始剤を適宜に選定して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法により共重合することによって、共重合体(A3)を製造する方法。

【0040】(A)共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、次のとおりである。他の繰返し単位(β)に基づく架橋構造をもたない(A)共重合体のMwは、通常、1,000~100,000、好ましくは3,000~40,000、さらに好ましくは3,000~30,000である。この場合、(A)共重合体のMwが1,000未満であると、レジストとしての感度および耐熱性が低下する傾向

があり、一方100,000を超えると、レジストとして現像液に対する溶解性が低下する傾向がある。他の繰返し単位(β)に基づく架橋構造をもたない(A)共重合体のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィ

(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、通常、1.0~5.0、好ましくは1.0~4.0、さらに好ましくは1.0~3.0である。また、他の繰返し単位(β)に基づく架橋構造を有する(A)共重合体のMwは、通常、3,000~500,000、好ましくは5,000~400,000、さらに好ましくは8,000~300,000である。この場合、(A)共重合体のMwが3,000未満であると、レジストとしての感度および耐熱性が低下する傾向があり、一方500,000を超えると、レジストとして現像性が低下して、現像欠陥が生じやすくなる傾向がある。他の繰返し単位(β)に基づく架橋構造を有する(A)共重合体のMw/Mnは、通常、1.5~20.0、好ましくは1.5~15.0である。

#### 【0041】(B)感放射線性酸発生剤

本発明における(B)成分は、露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤(以下、「(B)酸発生剤」という。)からなる。(B)酸発生剤としては、例えば、■オニウム塩、■スルホン化合物、■スルホン酸エステル化合物、■スルホンイミド化合物、■ジスルフォニルジアゾメタン化合物、■ジスルフォニルメタン化合物等を挙げることができる。これらの(B)酸発生剤の例を以下に示す。

【0042】■オニウム塩：オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム

塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロー*n*-ブタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロー*n*-オクタンスルホネート、ビス

(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム*n*-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム*p*-トルエンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム*n*-オクタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス

(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー*n*-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロー*n*-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウム*n*-ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム*p*-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム*n*-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0043】ジ(*p*-トリル)ヨードニウムノナフルオロー*n*-ブタンスルホネート、ジ(*p*-トリル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ(*p*-トリル)ヨードニウムパーフルオロー*n*-オクタンスルホネート、ジ(*p*-トリル)ヨードニウムピレンスルホネート、ジ(*p*-トリル)ヨードニウム*n*-ドデシルベンゼンスルホネート、ジ(*p*-トリル)ヨードニウム*p*-トルエンスルホネート、ジ(*p*-トリル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ(*p*-トリル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジ(*p*-トリル)ヨードニウム*n*-オクタンスルホネート、ジ(*p*-トリル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(*p*-トリル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(*p*-トリル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロー*n*-ブ

【0044】4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムピレンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムn-オクタンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、ジ(3-ニトロフェニル)ヨードニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、ジ(3-ニトロフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ(3-ニトロフェニル)ヨードニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート、ジ(3-ニトロフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ジ(3-ニトロフェニル)ヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジ(3-ニトロフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジ(3-ニトロフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ(3-ニトロフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジ(3-ニトロフェニル)ヨードニウムn-オクタンスルホネート、ジ(3-ニトロフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(3-ニトロフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(3-ニ

リフルオロメチルフェニル) ヨードニウム $n$ -オクタ  
 スルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)  
 ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ  
 ート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニ  
 ウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ  
 (4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウムパー  
 フルオロベンゼンスルホネート、ジ(1-ナフチル) ヨ  
 ードニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、ジ  
 (1-ナフチル) ヨードニウムトリフルオロメタンスル  
 ホネート、ジ(1-ナフチル) ヨードニウムパーフルオ  
 ロ $n$ -オクタンスルホネート、ジ(1-ナフチル) ヨー  
 ドニウムピレンスルホネート、ジ(1-ナフチル) ヨー  
 ドニウム $n$ -ドデシルベンゼンスルホネート、ジ(1-  
 ナフチル) ヨードニウム $p$ -トルエンスルホネート、ジ  
 (1-ナフチル) ヨードニウムベンゼンスルホネート、  
 ジ(1-ナフチル) ヨードニウム10-カンファースル  
 ホネート、ジ(1-ナフチル) ヨードニウム $n$ -オクタ  
 ンスルホネート、ジ(1-ナフチル) ヨードニウム2-  
 トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(1-ナ  
 フチル) ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼ  
 ンスルホネート、ジ(1-ナフチル) ヨードニウムパー  
 フルオロベンゼンスルホネート、

【0047】ビフェニレンヨードニウムノナフルオロー  
 $n$ -ブタンスルホネート、ビフェニレンヨードニウムト  
 リフルオロメタンスルホネート、ビフェニレンヨードニ  
 ウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、ビフェ  
 ニレンヨードニウムピレンスルホネート、ビフェニレン  
 ヨードニウム $n$ -ドデシルベンゼンスルホネート、ビフ  
 ェニレンヨードニウム $p$ -トルエンスルホネート、ビフ  
 ェニレンヨードニウムベンゼンスルホネート、ビフェ  
 ニレンヨードニウム10-カンファースルホネート、ビフ  
 ェニレンヨードニウム $n$ -オクタンスルホネート、ビフ  
 ェニレンヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼ  
 ンスルホネート、ビフェニレンヨードニウム4-トリフル  
 オロメチルベンゼンスルホネート、ビフェニレンヨード  
 ニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、2-クロロ  
 ビフェニレンヨードニウムノナフルオロー $n$ -ブタンス  
 ルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウムトリ  
 フルオロメタンスルホネート、2-クロロビフェニレン  
 ヨードニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネ  
 ート、2-クロロビフェニレンヨードニウムピレンスルホ  
 ネート、2-クロロビフェニレンヨードニウム $n$ -ドデ  
 シルベンゼンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨ  
 ードニウム $p$ -トルエンスルホネート、2-クロロビフ  
 ェニレンヨードニウムベンゼンスルホネート、2-クロ  
 ロビフェニレンヨードニウム10-カンファースルホネ  
 ート、2-クロロビフェニレンヨードニウム $n$ -オクタ  
 ンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウム  
 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2-クロ  
 ロビフェニレンヨードニウム4-トリフルオロメチル

ベンゼンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨード  
 ニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0048】トリフェニルスルホニウムノナフルオロー  
 $n$ -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムト  
 リフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニ  
 ウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、トリフ  
 ェニルスルホニウムピレンスルホネート、トリフェニル  
 スルホニウム $n$ -ドデシルベンゼンスルホネート、トリ  
 フェニルスルホニウム $p$ -トルエンスルホネート、トリ  
 フェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェ  
 ニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリ  
 フェニルスルホニウム $n$ -オクタンスルホネート、トリ  
 フェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼ  
 ンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-トリフル  
 オロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホ  
 ニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルス  
 ルホニウム1-ナフタレンスルホネート、トリフェニル  
 スルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、4-  
 $t$ -ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフル  
 オロー $n$ -ブタンスルホネート、4- $t$ -ブチルフェニ  
 ル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホ  
 ネート、4- $t$ -ブチルフェニル・ジフェニルスルホニ  
 ウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、4- $t$ -  
 ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスル  
 ホネート、4- $t$ -ブチルフェニル・ジフェニルスルホ  
 ニウム $n$ -ドデシルベンゼンスルホネート、4- $t$ -ブ  
 チルフェニル・ジフェニルスルホニウム $p$ -トルエン  
 スルホネート、4- $t$ -ブチルフェニル・ジフェニルスル  
 ホニウムベンゼンスルホネート、4- $t$ -ブチルフェニ  
 ル・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネ  
 ート、4- $t$ -ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウ  
 ム $n$ -オクタンスルホネート、4- $t$ -ブチルフェニル  
 ・ジフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベン  
 ゼンスルホネート、4- $t$ -ブチルフェニル・ジフェニ  
 ルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホ  
 ネート、4- $t$ -ブチルフェニル・ジフェニルスルホニ  
 ウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0049】4- $t$ -ブトキシフェニル・ジフェニルス  
 ルホニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、4-  
 $t$ -ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムトリ  
 フルオロメタンスルホネート、4- $t$ -ブトキシフェニ  
 ル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロー $n$ -オクタ  
 ンスルホネート、4- $t$ -ブトキシフェニル・ジフェニ  
 ルスルホニウムピレンスルホネート、4- $t$ -ブトキシ  
 フェニル・ジフェニルスルホニウム $n$ -ドデシルベン  
 ゼンスルホネート、4- $t$ -ブトキシフェニル・ジフェニ  
 ルスルホニウム $p$ -トルエンスルホネート、4- $t$ -ブ  
 トキシフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスル  
 ホネート、4- $t$ -ブトキシフェニル・ジフェニルスル  
 ホニウム10-カンファースルホネート、4- $t$ -ブト



ロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフル  
オロベンゼンスルホネート、

【0052】フェニル・ビフェニレンスルホニウムノナ  
フルオロー $n$ -ブタンスルホネート、フェニル・ビフェ  
ニレンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、  
フェニル・ビフェニレンスルホニウムパーフルオロー $n$ -  
オクタンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスル  
ホニウムピレンスルホネート、フェニル・ビフェニレン  
スルホニウム $n$ -ドデシルベンゼンスルホネート、フェ  
ニル・ビフェニレンスルホニウム $p$ -トルエンスルホネ  
ート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムベンゼンス  
ルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム10  
-カンファースルホネート、フェニル・ビフェニレンス  
ルホニウム $n$ -オクタンスルホネート、フェニル・ビフ  
ェニレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼン  
スルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム4  
-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニル  
・ビフェニレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスル  
ホネート、4-フェニルチオフェニル・ジフェニルスル  
ホニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、4-  
フェニルチオフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフ  
ルオロメタンスルホネート、4-フェニルチオフェニル  
・ジフェニルスルホニウムパーフルオロー $n$ -オクタン  
スルホネート、4-フェニルチオフェニル・ジフェニル  
スルホニウムピレンスルホネート、4-フェニルチオフ  
ェニル・ジフェニルスルホニウム $n$ -ドデシルベンゼン  
スルホネート、4-フェニルチオフェニル・ジフェニル  
スルホニウム $p$ -トルエンスルホネート、4-フェニル  
チオフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホ  
ネート、4-フェニルチオフェニル・ジフェニルスルホ  
ニウム10-カンファースルホネート、4-フェニルチ  
オフェニル・ジフェニルスルホニウム $n$ -オクタンスル  
ホネート、4-フェニルチオフェニル・ジフェニルスル  
ホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ  
ート、4-フェニルチオフェニル・ジフェニルスルホニ  
ウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-  
フェニルチオフェニル・ジフェニルスルホニウムパー  
フルオロベンゼンスルホネート、

【0053】4, 4'-ビス (ジフェニルスルホニオフ  
ェニル) スルフィドジ (ノナフルオロー $n$ -ブタンスル  
ホネート)、4, 4'-ビス (ジフェニルスルホニオフ  
ェニル) スルフィドジ (トリフルオロメタンスルホネ  
ート)、4, 4'-ビス (ジフェニルスルホニオフ  
ェニル) スルフィドジ (パーフルオロー $n$ -オクタンスル  
ホネート)、4, 4'-ビス (ジフェニルスルホニオフ  
ェニル) スルフィドジ (ピレンスルホネート)、4, 4'  
-ビス (ジフェニルスルホニオフェニル) スルフィドジ  
( $n$ -ドデシルベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビ  
ス (ジフェニルスルホニオフェニル) スルフィドジ ( $p$ -  
トルエンスルホネート)、4, 4'-ビス (ジフェニ

ルスルホニオフェニル) スルフィドジ (ベンゼンスルホ  
ネート)、4, 4'-ビス (ジフェニルスルホニオフ  
ェニル) スルフィドジ (10-カンファースルホネ  
ート)、4, 4'-ビス (ジフェニルスルホニオフ  
ェニル) スルフィドジ ( $n$ -オクタンスルホネート)、4,  
4'-ビス (ジフェニルスルホニオフェニル) スルフィ  
ドジ (2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ  
ート)、4, 4'-ビス (ジフェニルスルホニオフ  
ェニル) スルフィドジ (4-トリフルオロメチルベンゼン  
スルホネート)、4, 4'-ビス (ジフェニルスルホニ  
オフェニル) スルフィドジパーフルオロベンゼンスルホ  
ネート等を挙げることができる。

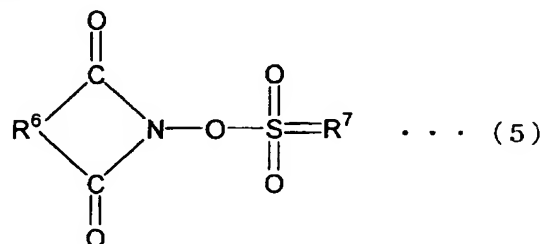
【0054】■スルホン化合物：スルホン化合物として  
は、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホ  
ンや、これらの $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができ  
る。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェ  
ニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス (フ  
ェニルスルホニル) メタン、4-トリスフェナシルスル  
ホン等を挙げることができる。

■スルホン酸エステル化合物：スルホン酸エステル化  
合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハ  
ロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エ  
ステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。  
スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイ  
ントシレート、ピロガロールトリストリフルオロメタン  
スルホネート、ピロガロールトリノナフルオロー $n$ -  
ブタンスルホネート、ピロガロールのメタンスルホン酸  
トリエステル、ニトロベンジル-9, 10-ジオトキシ  
アントラセン-2-スルホネート、 $\alpha$ -メチロールベン  
ゾイントシレート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイン $n$ -オク  
タンスルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイントリフル  
オロメタンスルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイン $n$ -  
ドデシルスルホネート等を挙げることができる。

■スルホンイミド化合物：スルホンイミド化合物として  
は、例えば、下記式 (5)

【0055】

【化6】



【式 (5) において、 $\text{R}^6$  はアルキレン基、アリーレン  
基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、 $\text{R}^7$  はアル  
キル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲ  
ン置換アリール基等の1価の基を示す。】

【0056】で表される化合物を挙げることができる。  
スルホンイミド化合物の具体例としては、N- (トリフ

ルオロメチルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-  
(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) フタルイミ  
ド、N- (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ジフ  
ェニルマレイミド、N- (トリフルオロメチルスルホニ  
ルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-  
2, 3-ジカルボキシイミド、N- (トリフルオロメチ  
ルスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2.  
1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、  
N- (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ビシクロ  
[2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジ  
カルボキシイミド、N- (トリフルオロメチルスルホニ  
ルオキシ) ナフチルイミド、N- (10-カンファース  
ルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (10-カンフ  
ァースルホニルオキシ) フタルイミド、N- (10-カン  
ファースルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N  
- (10-カンファースルホニルオキシ) ビシクロ  
[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキ  
シイミド、N- (10-カンファースルホニルオキシ)  
-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン  
-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (10-カンファ  
ースルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン  
-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-  
(10-カンファースルホニルオキシ) ナフチルイミ  
ド、

【0057】N- (n-オクタンスルホニルオキシ) ス  
クシンイミド、N- (n-オクタンスルホニルオキシ)  
フタルイミド、N- (n-オクタンスルホニルオキシ)  
ジフェニルマレイミド、N- (n-オクタンスルホニル  
オキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-  
2, 3-ジカルボキシイミド、N- (n-オクタンスル  
ホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘ  
プト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-  
(n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2.  
1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシ  
イミド、N- (n-オクタンスルホニルオキシ) ナフチ  
ルイミド、N- (p-トルエンスルホニルオキシ) スク  
シンイミド、N- (p-トルエンスルホニルオキシ) フ  
タルイミド、N- (p-トルエンスルホニルオキシ) ジ  
フェニルマレイミド、N- (p-トルエンスルホニルオ  
キシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 40  
3-ジカルボキシイミド、N- (p-トルエンスルホニ  
ルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト  
-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (p-ト  
ルエンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘ  
プタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミ  
ド、N- (p-トルエンスルホニルオキシ) ナフチルイ  
ミド、

【0058】N- (2-トリフルオロメチルベンゼンス  
ルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (2-トリフル  
オロメチルベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、 50

N- (2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキ  
シ) ジフェニルマレイミド、N- (2-トリフルオロメ  
チルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2.  
1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、  
N- (2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキ  
シ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-  
エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (2-トリフ  
ルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ  
[2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジ  
カルボキシイミド、N- (2-トリフルオロメチルベン  
ゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N- (4-ト  
リフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) スクシン  
イミド、N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホ  
ニルオキシ) フタルイミド、N- (4-トリフルオロメ  
チルベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミ  
ド、N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニル  
オキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-  
2, 3-ジカルボキシイミド、N- (4-トリフルオロ  
メチルベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシク  
ロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボ  
キシイミド、N- (4-トリフルオロメチルベンゼンス  
ルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-  
5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-  
(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)  
ナフチルイミド、

【0059】N- (パーフルオロベンゼンスルホニルオ  
キシ) スクシンイミド、N- (パーフルオロベンゼンス  
ルホニルオキシ) フタルイミド、N- (パーフルオロベ  
ンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-  
(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ  
[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキ  
シイミド、N- (パーフルオロベンゼンスルホニルオキ  
シ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-  
エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (パーフルオ  
ロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1]  
ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミ  
ド、N- (パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ナ  
フチルイミド、N- (1-ナフタレンスルホニルオキ  
シ) スクシンイミド、N- (1-ナフタレンスルホニル  
オキシ) フタルイミド、N- (1-ナフタレンスルホニ  
ルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (1-ナフタレ  
ンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-  
5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (1-ナ  
フタレンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ  
[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキ  
シイミド、N- (1-ナフタレンスルホニルオキシ) ビ  
シクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2,  
3-ジカルボキシイミド、N- (1-ナフタレンスルホ  
ニルオキシ) ナフチルイミド、

【0060】N- (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニ

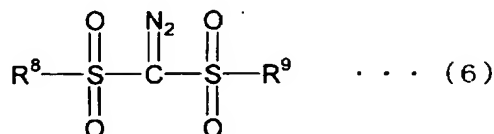
ルオキシ) スクシンイミド、N- (ノナフルオローn-ブタンスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (ノナフルオローn-ブタンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (ノナフルオローn-ブタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ノナフルオローn-ブタンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ノナフルオローn-ブタンスルホニルオキシ) ナフチルイミドN- (パーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (パーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (パーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (パーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (パーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (パーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (パーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ) ナフチルイミド

【0061】N- (ベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド等を挙げることができる。

■ジアゾメタン化合物：ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式 (6)

【0062】

【化7】



〔式 (6) において、 $\text{R}^8$  および  $\text{R}^9$  は相互に独立にアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。〕

【0063】で表される化合物を挙げることができる。

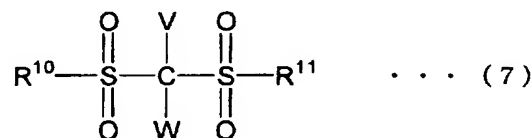
ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス (トリフル

オロメチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4-ジメチルベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、メチルスルホニル・p-トルエンスルホニルジアゾメタン、ビス (4-t-ブチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4-クロロベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル・p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル・1, 1-ジメチルエチルスルホニルジアゾメタン、ビス (1, 1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (3, 3-ジメチル-1, 5-ジオキサスピロ [5. 5] ドデカン-8-スルホニル) ジアゾメタン、ビス (1, 4-ジオキサスピロ [4. 5] デカン-7-スルホニル) ジアゾメタン等を挙げることができる。

■ジスルフォニルメタン化合物：ジスルフォニルメタン化合物としては、例えば、下記式 (7)

【0064】

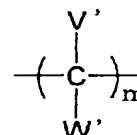
【化8】



【0065】〔式 (7) において、 $\text{R}^{10}$  および  $\text{R}^{11}$  は相互に独立に1価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、VおよびWは相互に独立にアリール基、水素原子、1価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、かつVおよびWの少なくとも一方がアリール基であるか、あるいはVとWが相互に連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する炭素単環構造または炭素多環構造を形成しているか、あるいはVとWが相互に連結して下記式

【0066】

【化9】



【0067】 (但し、 $\text{V}'$  および  $\text{W}'$  は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいは同一のもしくは異なる炭素原子に結合した $\text{V}'$  と $\text{W}'$  が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、mは2~10の整数である。) で表される基を形成している。〕



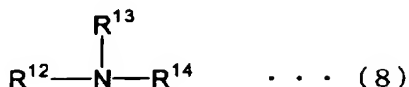
【0068】前記(B)酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明において、(B)酸発生剤の使用量は、(A)共重合体100重量部当り、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.5~15重量部である。

#### 【0069】酸拡散制御剤

本発明においては、さらに、露光により(B)酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして解像度が向上するとともに、PEDの変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式(8)

【0070】

【化10】



〔式(8)において、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ は相互に独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、該アルキル基、アリール基およびアラルキル基はヒドロキシ基等の官能基で置換されていてもよい。〕

【0071】で表される化合物(以下、「含窒素化合物(I)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(II)」という。)、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体(以下、「含窒素化合物(III)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0072】含窒素化合物(I)としては、例えば、 $n$ -ヘキシルアミン、 $n$ -ヘプチルアミン、 $n$ -オクチルアミン、 $n$ -ノニルアミン、 $n$ -デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ- $n$ -ブチルアミン、ジ- $n$ -ペンチルアミン、ジ- $n$ -ヘキシルアミン、ジ- $n$ -ヘプチルアミン、ジ- $n$ -オクチルアミン、ジ- $n$ -ノニルアミン、ジ- $n$ -デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリー- $n$ -プロピルアミン、トリー- $n$ -ブチルアミン、トリー- $n$ -ペンチルアミン、トリー- $n$ -ヘキシルアミン、トリー- $n$ -ヘプチルアミン、トリー- $n$ -オクチルアミン、トリー- $n$ -ノニルアミン、トリー- $n$ -デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、 $N$ -メチルアニリン、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミ

ン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。含窒素化合物(I)としては、例えば、エチレンジアミン、 $N$ 、 $N$ 、 $N'$ 、 $N'$ -テトラメチルエチレンジアミン、 $N$ 、 $N$ 、 $N'$ 、 $N'$ -テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4'-アミノフェニル)プロパン、2-(3'-アミノフェニル)-2-(4'-アミノフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1'-(4''-アミノフェニル)-1'-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1'-(4''-アミノフェニル)-1'-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。含窒素化合物(III)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0073】前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、 $N$ -メチルホルムアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド、アセトアミド、 $N$ -メチルアセトアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、 $N$ -メチルピロリドン等を挙げることができる。前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリー- $n$ -ブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。

【0074】これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(I)、含窒素複素環化合物等が好ましい。また、含窒素化合物(I)の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環化合物の中では、ピリジン類が特に好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でま

たは2種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、(A)共重合体100重量部当り、通常、15重量部以下、好ましくは0.001~10重量部、さらに好ましくは0.005~5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

#### 【0075】他の添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、組成物の塗布性やストリーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。このような界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン $n$ -オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン $n$ -ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等を挙げることができ、また市販品としては、例えば、エフトップEF301、EF303、EF352 (トーケムプロダクツ社製)、メガファックス F171、F173 (大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430、FC431 (住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106 (旭硝子(株)製)、KP341 (信越化学工業(株)製)、ポリフローNo. 75、No. 95 (共栄社化学(株)製)等を挙げることができる。界面活性剤の配合量は、(A)共重合体100重量部当り、通常、2重量部以下である。また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを(B)酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加させる作用を示し、レジストの見掛けの感度を向上させる効果を有する増感剤を配合することができる。好ましい増感剤の例としては、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類等を挙げることができる。増感剤の配合量は、(A)共重合体100重量部当り、通常、50重量部以下である。また、染料および/または顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性をさらに改善することができる。さらに、前記以外の添加剤として、4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等のハレーション防止剤、形状改良剤、保存安定剤、消泡剤等を配合することもできる。

#### 【0076】溶剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、全固形分の濃度が、通常、1~50重量%、好ましくは

5~40重量%になるように、溶剤に均一に溶解したのち、例えば孔径0.2 $\mu$ m程度のフィルターでろ過することにより、組成物溶液として調製される。前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ $n$ -プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ $n$ -ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ $n$ -プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ $n$ -ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ $n$ -プロピルエーテル、プロピレングリコールジ $n$ -ブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $n$ -プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $n$ -ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 $n$ -プロピル、乳酸 $i$ -プロピル等の乳酸エステル類；酸 $n$ -アミル、酸 $i$ -アミル、酢酸エチル、酢酸 $n$ -プロピル、酢酸 $i$ -プロピル、酢酸 $n$ -ブチル、酢酸 $i$ -ブチル、酢酸 $n$ -アミル、酢酸 $i$ -アミル、プロピオン酸 $i$ -プロピル、プロピオン酸 $n$ -ブチル、プロピオン酸 $i$ -ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチル $n$ -プロピルケトン、メチル $n$ -ブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類； $N$ -メチルホルムアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド、 $N$ -メチルアセトアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアセトアミド、 $N$ -メチルピロリドン等のアミド類； $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

## 【0077】レジストパターンの形成

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述したようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め70℃～160℃程度の温度で加熱処理（以下、「PB」という。）を行なったのち、所定のマスクパターンを介して露光する。その際に使用される放射線としては、（B）酸発生剤の種類に応じて、例えば、ArFエキシマレーザー（波長193nm）あるいはKrFエキシマレーザー（波長248nm）等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線等を適宜選択して使用する。また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。本発明においては、高精度の微細パターンを安定して形成するために、露光後に、70～160℃の温度で30秒以上加熱処理（以下、「PEB」という。）を行なうことが好ましい。この場合、露光後ベークの温度が70℃未満では、基板の種類による感度のばらつきが大きくなるおそれがある。その後、アルカリ現像液を用い、通常、10～50℃で10～200秒、好ましくは15～30℃で15～100秒、特に好ましくは20～25℃で15～90秒の条件にて現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、モノー、ジーあるいはトリールアルキルアミン類、モノー、ジーあるいはトリールアルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキッド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1～10重量%、好ましくは1～5重量%、特に好ましくは1～3重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適宜添加することもできる。なお、レジストパターンの形成に際しては、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。

## 【0078】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

## 【実施例】実施例1～11、比較例1

表1（但し、部は重量に基づく。）に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2μmのテフロン製メンブレンフィルターでろ過して、組成物溶液を調製し

た。次いで、各組成物溶液を、シリコンウェハー上に回転塗布したのち、表2に示す温度と時間にてPBを行って、膜厚0.5μmのレジスト被膜を形成した。その後、このレジスト被膜に、（株）ニコン製KrFエキシマレーザー照射装置（商品名NSR-2205 EX12A）を用い、KrFエキシマレーザー（波長248nm）をマスクパターンを介し露光量を変えて露光した。また一部の実施例では、KrFエキシマレーザーに代えて、（株）ニコン製ArFエキシマレーザー照射装置（NA=0.55）あるいは簡易型の電子線直描装置（50KeV）を用い、ArFエキシマレーザー（波長193nm）あるいは電子線をマスクパターンを介し露光量を変えて露光した。露光後、表2に示す温度と時間にてPEBを行なった。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド水溶液を用いて現像したのち、水で30秒間洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成させた。各実施例および比較例の評価結果を、表3に示す。

【0079】ここで、MwとMw/Mnの測定および各レジストの評価はレジストの評価は、下記の要領で実施した。

## MwおよびMw/Mn

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した。

## 感度

設計線幅0.22μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成したとき、1対1の線幅に形成する露光量を、最適露光量とし、この最適露光量により評価した。

## 解像度

設計線幅0.22μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成したとき、最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（μm）を、解像度とした。

## 定在波の影響

設計線幅0.22μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成したとき、レジストパターン側壁における定在波による凹凸の有無および程度を走査型電子顕微鏡により観察して評価した。

## PED安定性

露光直後にPEBを行って現像した場合の最適露光量で露光した試料を、雰囲気中のアンモニア濃度を5ppbに制御したチャンバー内に2時間引き置いたのち、PEBを行い、現像して、設計線幅0.22μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成したとき、パターン上部の線幅（Ltop）を走査型電子顕微鏡により測定して、下記基準で評価した。

$0.22 \times 0.85 < L_{top} < 0.22 \times 1.1$  : 良好

$0.22 \times 0.85 \geq L_{top}$

$0.22 \times 1.1 \leq L_{top}$

【0080】各実施例および比較例で用いた各成分は、下記の通りである。

(A) 共重合体

A-1: p-ヒドロキシスチレン/2-ベンジル-2-プロピルアクリレート共重合体 (共重合重量比=75/25、Mw=14,000)

A-2: p-ヒドロキシスチレン/2-ベンジル-2-プロピルアクリレート/2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジアクリレート共重合体 (共重合重量比=85/15/3、Mw=32,000)

A-3: p-ヒドロキシスチレン/2-ベンジル-2-プロピルアクリレート/p-t-ブトキシスチレン共重合体 (共重合重量比=70/10/20、Mw=15,000)

A-4: p-ヒドロキシスチレン/2-ベンジル-2-プロピルアクリレート/アクリル酸t-ブチル共重合体 (共重合重量比=70/10/20、Mw=13,000)

A-5: p-ヒドロキシスチレン/2-ベンジル-2-プロピルアクリレート/p-t-ブトキシスチレン/2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジアクリレート共重合体 (共重合重量比=80/5/15/3、Mw=33,000)

A-6: p-ヒドロキシスチレン/2-ベンジル-2-プロピルアクリレート/アクリル酸t-ブチル/2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジアクリレート共重合体 (共重合重量比=80/5/15/3、Mw=31,000)

A-7: 5-t-ブトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン/無水マレイン酸/2-ベンジル-2-プロピルアクリレート/2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジアクリレート共重合体 (共重合重量比=45/40/15/5、Mw=40,000)

A-8: メタクリル酸メチル/メタクリル酸/2-シクロヘキシルメチル-2-プロピルメタクリレート共重合体 (共重合重量比=60/10/30、Mw=13,000)

【0081】他の共重合体

a-1: p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸t-ブチル共重合体 (共重合重量比=60/20/20: Mw=13,000)

(B) 酸発生剤

B-1: トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

B-2: N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド

B-3: ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート

B-4: ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンズルホネート

酸拡散制御剤

C-1: N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン

C-2: 2-フェニルベンズイミダゾール

C-3: トリ-n-オクチルアミン

C-4: トリ-n-ブチルアミン

C-5: 4-フェニルピリジン

溶剤

D-1: 乳酸エチル

D-2: 3-エトキシプロピオン酸エチル

D-3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

D-4: 2-ヘプタノン

【0082】

【表1】

表 1

	共重合体 (部)	(B) 酸発生剤 (部)	酸拡散制御剤 (部)	溶剤 (部)
実施例 1	A-1 (100)	B-3 (2.2) B-4 (2.4)	C-1 (0.08)	D-1 (400) D-3 (150)
実施例 2	A-1 (100)	B-1 (3.0)	C-3 (0.26)	D-1 (400) D-2 (150)
実施例 3	A-2 (100)	B-3 (2.2) B-4 (2.4)	C-1 (0.06)	D-1 (400) D-2 (150)
実施例 4	A-2 (100)	B-2 (12.0) B-3 (2.0)	C-2 (0.08)	D-1 (400) D-3 (150)
実施例 5	A-3 (100)	B-1 (10.0)	C-4 (0.13)	D-1 (400) D-2 (150)
実施例 6	A-3 (100)	B-3 (2.5) B-4 (2.5)	C-3 (0.24) C-5 (0.01)	D-1 (400) D-2 (150)
実施例 7	A-4 (100)	B-3 (3.0) B-4 (1.6)	C-1 (0.15)	D-1 (400) D-2 (150)
実施例 8	A-5 (100)	B-2 (12.0) B-3 (3.0)	C-2 (0.08)	D-1 (400) D-3 (150)
実施例 9	A-6 (100)	B-2 (9.0) B-3 (4.0)	C-2 (0.08)	D-1 (400) D-3 (150)
実施例 10	A-7 (100)	B-1 (2.0)	C-4 (0.10)	D-4 (400) D-3 (150)
実施例 11	A-8 (100)	B-1 (2.0)	C-4 (0.10)	D-4 (400) D-3 (150)
比較例 1	a-1 (100)	B-3 (2.2) B-4 (2.4)	C-1 (0.18)	D-1 (400) D-3 (150)

【0083】

【表 2】

表 2

	P B		露光放射線	PEB	
	温度 (°C)	時間 (秒)		温度 (°C)	時間 (秒)
実施例 1	130	90	KrF エキシマレーザー	130	90
実施例 2	130	90	同上	90	90
実施例 3	130	90	同上	130	60
実施例 4	130	60	同上	120	90
実施例 5	140	90	電子線	130	90
実施例 6	140	90	KrF エキシマレーザー	130	90
実施例 7	130	90	同上	130	90
実施例 8	140	90	同上	135	90
実施例 9	130	90	同上	120	90
実施例 10	130	90	ArF エキシマレーザー	130	90
実施例 11	110	90	同上	100	90
比較例 1	130	90	同上	150	90

【0084】

【表 3】

表 3

	感 度	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	定在波の影響	PED安定性
実施例1	22 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	0.20	なし	良好
実施例2	30 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	0.20	なし	良好
実施例3	27 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	0.20	なし	良好
実施例4	30 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	0.18	なし	良好
実施例5	4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	0.18	なし	良好
実施例6	23 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	0.20	なし	良好
実施例7	28 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	0.18	なし	良好
実施例8	33 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	0.18	なし	良好
実施例9	24 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	0.18	なし	良好
実施例10	25 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	0.18	なし	良好
実施例11	23 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	0.18	なし	良好
比較例1	36 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	0.22	凹凸が著しい	太り不良

## 【0085】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、PEDによりレジストパターンが線幅の変化を生じたりT型形状になったりすることがなく、しかも反射率の高い基板30上でも定在波を発生することなく、解像性能に優れており、またKrFエキシマレーザーあるいはArFエキ\*

\*シマレーザー等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線の如き各種の放射線に対して、高感度（低露光エネルギー量）である。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス用の化学増幅型レジストとして極めて好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 塩谷 健夫  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC04  
AC05 AC06 AC07 AC08 BE00  
CB14